

POWERED BY **Dialog**

Composite material of chitosan and protein material - is mfd. by using protein material e.g. silk, fibre silk powder material as the base material and forming a composite
Patent Assignee: RADO KIKAKU KK; SHINSHU CERAMICS KK
Inventors: SAKURADA T

Patent Family (1 patent, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 7258972	A	19951009	JP 199445707	A	19940316	199549	B

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 199445707 A 19940316

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 7258972	A	JA	6	5	

Alerting Abstract: JP A

A composite material of chitosan and protein material is mfd. by using a protein material such as silk fibre, silk powder material as the base material and making a composite of the base material and chitosan.

USE - The composite material is useful for medical material such as bandage or clothes used in the hospital, and packaging material for foods.

ADVANTAGE - The composite material perform appropriate antibacterial characteristic and can obtain sanitary environment, and has appropriate antibacterial action against MSRA germ or bedsores. By using together with adsorbent such as apatite, sterilisation function can be further increased.

International Classification (Main): D06M-015/03 **(Additional/Secondary):** A23L-001/00, A41D-031/00, A61G-012/00, A61L-015/00

Japan

Publication Number: JP 7258972 A (Update 199549 B)

Publication Date: 19951009

****COMPOSITE RAW MATERIAL COMPRISING CHITOSAN AND PROTEIN MATERIAL****

Assignee: RADO KIKAKU, KK (RADO-N) SHINSHU CERAMICS, KK (SHIN-N)

Inventor: SAKURADA TSUKASA

Language: JA (6 pages, 5 drawings)

Application: JP 199445707 A 19940316 (Local application)

Original IPC: D06M-15/03(A) A23L-1/00(B) A41D-31/00(B) A61G-12/00(B) A61L-15/00(B)

Current IPC: D06M-15/03(A) A23L-1/00(B) A41D-31/00(B) A61G-12/00(B) A61L-15/00(B)

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7317997

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/03				
A 2 3 L 1/00		G		
A 4 1 D 31/00	5 0 1	Z		
A 6 1 G 12/00		Z 7344-4C		
A 6 1 L 15/00				
審査請求 有 請求項の数4 O L（全 6 頁）				

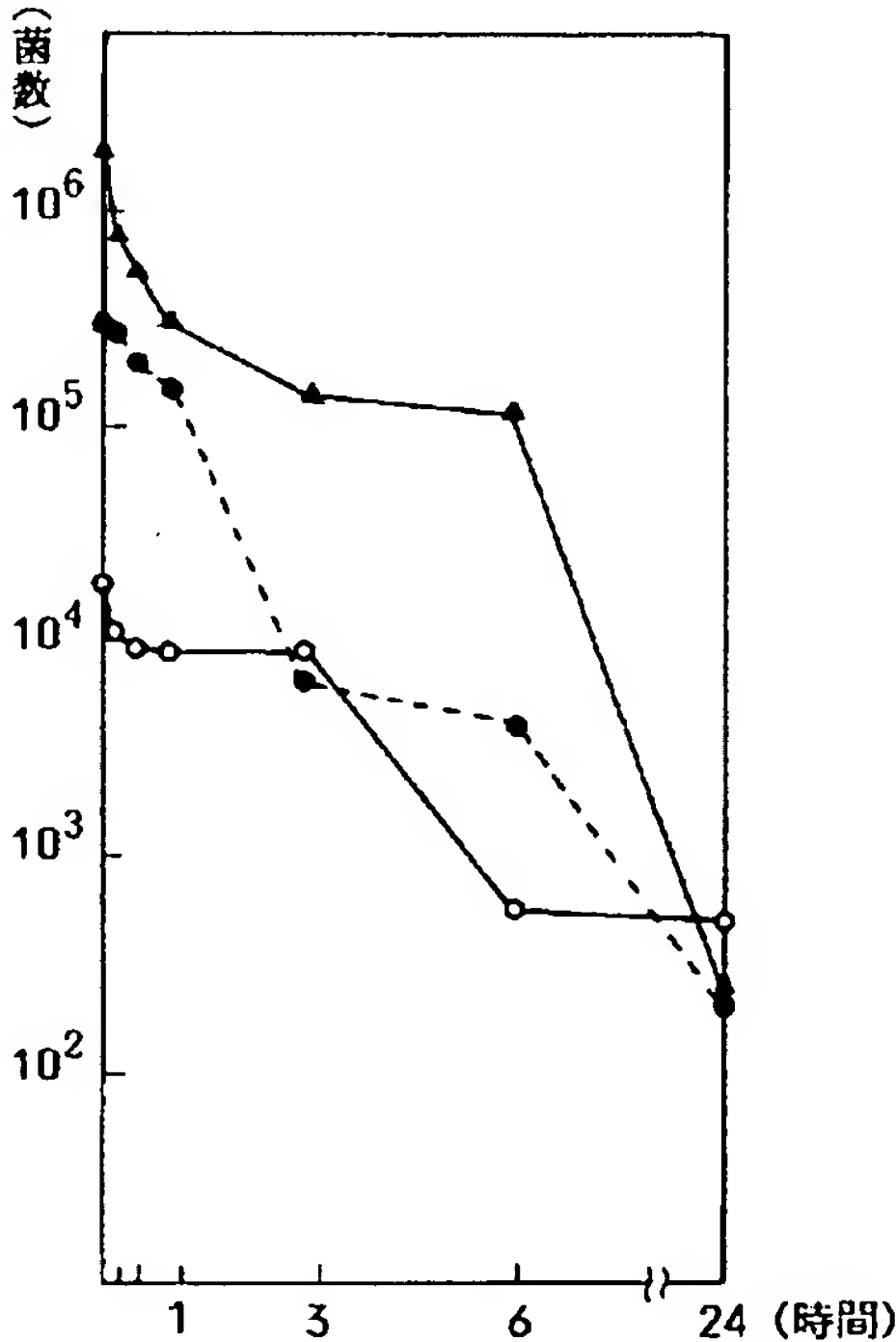
(21)出願番号	特願平6-45707	(71)出願人	394004044 株式会社ラド企画 埼玉県朝霞市根岸台3丁目9番4号
(22)出願日	平成6年(1994)3月16日	(71)出願人	000146571 株式会社信州セラミックス 長野県木曾郡上松町大字萩原字川向緒原 1391-3
		(72)発明者	桜田 司 長野県木曾郡上松町大字萩原字川向緒原 1391-3 株式会社信州セラミックス内
		(74)代理人	弁理士 綿貫 隆夫（外1名）

(54)【発明の名称】 キトサンとタンパク質材料との複合素材

(57)【要約】

【目的】 M R S A菌、緑膿菌に対して有効な抗菌特性を有し、包袋等の医療用品あるいは病院内で使用する衣服等として好適に利用できる複合材料として提供する。また、食品の保存にも好適に利用できる材料として提供する。

【構成】 絹繊維を材料とする絹不織布、絹顆粒状物、絹粉体物、絹ゲル状物等の絹素材を基材とし、この基材とキトサンとを複合したことを特徴とする。キトサンとともにアパタイト、ゼオライト、活性炭、吸水性高分子等の吸着材料を混合して複合化することにより、さらに好適な抗菌特性が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 絹繊維、絹粉体物等のタンパク質材料を基材に使用し、この基材とキトサンとを複合化してなることを特徴とするキトサンとタンパク質材料との複合素材。

【請求項2】 タンパク質材料として天然の絹繊維、絹粉体、絹顆粒状物、絹ゲル状物を使用し、これらタンパク質材料を使用しあるいは含んだシート体にキトサンを被着しあるいは含浸させたことを特徴とする請求項1記載のキトサンとタンパク質材料との複合素材。

【請求項3】 タンパク質材料として天然の絹繊維を用いた不織布を使用し、この不織布にキトサンを被着あるいは含浸させてなることを特徴とする請求項1記載のキトサンとタンパク質材料との複合素材。

【請求項4】 キトサンとともにアパタイト、ゼオライト、活性炭及び吸水性高分子等の無毒性の吸着材料を混合して複合化したことを特徴とする請求項1、2または3記載のキトサンとタンパク質材料との複合素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はキトサンとタンパク質材料との複合素材に関し、より詳細にはすぐれた抗菌特性を有する複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 キトサンはカニ、エビ、オキアミ等の甲殻類や昆虫類に含まれているキチンを脱アセチル化して得られるものである。このキトサンは人工皮膚の材料等として使用されるように、生体に対してきわめてなじみが良いという特徴を有する材料である。また、近年、キトサンには抗菌性があることが見いだされ、食品保存料等として使用されるようになってきた。このキトサンの抗菌性は分子内の遊離アミノ基に由来するカチオン性にあるといわれており、カビ、細菌、酵母などに広い抗菌スペクトルを示す。

【0003】 なお、キトサンは乳酸菌等に対してはその増殖を抑えるといった効果を有するものの、他の微生物等に対しては抗菌特性が弱いことから、他の微生物等に対しても一定の抗菌特性を有し、乳酸菌と他の微生物とが保存上で問題となる食品の保存に好適に利用できるものとして、内容物に接する内面にキトサンを付与し、かつ内容物に接する内面に銀を付与した容器が提案されている（特開平5-65178号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、キトサンの抗菌力はさほど強くなく、一般には食品保存用等に利用されている。しかしながら、キトサンは生体に対する安全性が高く、医療用として好適に利用されてきた点に鑑み、本発明者はキトサンとの複合材料についてすぐれた抗菌作用を有する複合材料について検討してきた。本発明はこのようにキトサンの抗菌作用を効果的に生か

し、医療用としても有効に利用することができる複合材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するため次の構成を備える。すなわち、絹繊維、絹粉体物等のタンパク質材料を基材に使用し、この基材とキトサンとを複合化してなることを特徴とする。また、前記タンパク質材料として天然の絹繊維、絹粉体、絹顆粒状物、絹ゲル状物を使用し、これらタンパク質材料を使用しあるいは含んだシート体にキトサンを被着しあるいは含浸させたことを特徴とする。また、前記タンパク質材料として天然の絹繊維を用いた不織布を使用し、この不織布にキトサンを被着あるいは含浸させてなることを特徴とする。また、キトサンとともにアパタイト、ゼオライト、活性炭及び吸水性高分子等の無毒性の吸着材料を混合して複合化したことを特徴とする。

【0006】

【発明の概要】 本発明に係るキトサンとタンパク質材料の複合材料はキトサンとタンパク質材料を複合することによってすぐれた抗菌特性を有する素材として提供する。なお、タンパク質材料としては絹繊維等の天然タンパク質材料が好適に使用できるが、これ以外のタンパク質材料を使用することも可能である。前述したようにキトサンは一定の抗菌特性を有する材料であるが、キトサンとタンパク質材料とを複合することによってきわめて顕著な抗菌特性を得ることが可能になる。

【0007】 なお、絹素材は天然の衣料材料として古くから使用されてきており、吸湿性、保温性にすぐれるといった衣料材料としてのすぐれた性質を有するものであるが、一方で機能性素材とし見た場合には、アンモニア等の臭い成分を吸着する機能や食品の鮮度保持に有効であるといった特徴がある。本発明は、このような絹素材の有する機能とキトサンの抗菌特性とが有機的に複合して作用することによって有効な抗菌特性を得ることができたものと考えられる。

【0008】 本発明で提示するキトサンとタンパク質材料の複合素材は、病院内での感染が重大問題となっているMRSA菌に対して顕著な抗菌特性を有するという点で特徴的である。実施例ではタンパク質材料として天然の絹素材を使用したキトサンとタンパク質材料の複合素材についてMRSA菌や緑膿菌に対する抗菌特性を試験した結果を示す。これらの試験結果はキトサンとタンパク質材料の複合素材は時間経過とともにMRSA菌や緑膿菌の菌数を大きく減少させることができ、すぐれた殺菌機能を有することを示している。

【0009】 このようにキトサンとタンパク質材料の複合素材はその抗菌特性を生かして医療用等に好適に利用することが可能になる。すなわち、たとえば包袋、ガーゼ等の医療材料や、病院内で使用する衣服、手袋等に利用したりすることによって菌の増殖を抑え、殺菌して病

院内の環境を衛生的に保持することが可能になる。また、患者が使用するシーツやベッドカバー等の寝具類、カーテン等の内装用に利用することによって、さらに病院内の環境を衛生的にすることができる。

【0010】なお、医療用として使用する他に抗菌特性を生かして食品の包装材料として使用することもできる。キトサンとタンパク質材料の複合素材はこれを包装材料に使用することで果物等のように鮮度が問題となる食品や肉、魚等の包装用として好適に利用できる。包装材料としてはシート状に形成して利用する他に包装袋として利用する等の種々の利用形態が可能である。

【0011】キトサンとタンパク質材料の複合素材を形成する場合はキトサンを絹素材等のタンパク質材料に固定する必要があるが、その固定方法としては、たとえば絹繊維によって形成した不織布にキトサンをコーティングする方法や、絹繊維とキトサンとを混合してすき込んで不織布を形成する等の方法が可能である。この場合、基材として使用する絹素材は100%絹素材でなければならないものではなく、絹素材を50%と他の素材を50%混合させた基材とキトサンを複合して使用するという使い方も可能である。衣服用として使用する場合には絹繊維と他の繊維を組み合わせる使用することもあり得るし、包装材料として使用する場合に紙繊維とあわせて基材を作製するといったことも可能である。なお、所定の抗菌特性を得るには絹不織布1m²に対してキトサン0.5g～10g程度付与すればよい。

【0012】キトサンとタンパク質材料とはこれらを複合して使用することによって効果的な抗菌特性を有するが、キトサンは水に溶けやすいという性質がある。このため、キトサンを固定化する方法としてキトサンに加えてアパタイト等の表面積が大きくて吸着機能の高い吸着材料を同時に使用する方法が好適に利用できる。吸着機

能が高い吸着材料としては、上記のアパタイトの他、ゼオライト、活性炭あるいは吸水性高分子等の無毒性の材料が好適に使用できる。これらの吸着機能の高い材料にキトサンを含浸させることによって水溶性の高いキトサンを絹不織布等の基材に確実に固定化することが可能である。このようにアパタイト等の吸着材料でキトサンを固定化しておけば、キトサンとタンパク質材料の複合材料を衣料用として使用した場合も洗濯等でキトサンが散逸したりせず、抗菌機能を好適に維持することが可能である。

【0013】なお、アパタイトはA₁₀(MO₄)₆X₂の組成をもつ鉱物の総称であり、種々の材料が含まれるが、なかにはきわめて吸着機能が高い材料がある。たとえば、ハイドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂は顕著な吸着機能を有するものである。このような吸着機能を有する吸着材料とあわせてキトサンを利用すれば、これら吸着材料が細菌やウイルスを吸着する機能を有していることから、細菌やウイルスが吸着材料に吸着され、吸着された細菌やウイルスがキトサンとタンパク質材料の殺菌機能によって殺菌されることによってさらに好適な殺菌作用を奏することが可能になる。

【0014】

【実施例】以下、キトサンとタンパク質材料の複合材料の実施例として絹不織布の基材にキトサンを付与した複合材料について抗菌性試験を行った結果について比較例とともに説明する。なお、供試菌としてMRSA1、MRSA2、緑膿菌の3種を使用した。使用したMRSA1、MRSA2の薬剤に対する耐性の有無を下表に示す。

【0015】

【表1】

	PCG	ABPC	PIPC	FOM	CLDM	CP	GM	AMK	MINO	CEZ	CMZ	CTM	ST	OFLX	DMPPC
MRSA1	—	—	—	—	—	+++	—	++	++	—	—	—	++	—	—
MRSA2	—	—	—	—	—	+++	—	++	++	—	—	—	++	—	—

なお、表中でPCGはペニシリン、ABPCはアンピシリン、PIPCはピペシリン、Mはホルマイシン、CLDMはクリンダマイシン、CPはクロラムフェニコール、GMはゲンタマイシン、AMKはアミカシン、MINOはミノサイクリン、CEZはセファゾリン、CMZはセフメタゾン、CTMはセフォアム、STはトリメトプリン+サルファ剤、OFLXはオフロキサシン、DMPPCはメチシリンである。

【0016】抗菌性試験で使用したサンプルは以下の5種である。

(1) アクリル不織布を基材とし、この基材に光半導体セラミック（チタニア）を低温溶射したもの。バインダー

を介さずに光半導体セラミックを基材にじかに被着形成したことを特徴とする。

(2) 天然の絹繊維を用いて作製した絹不織布を基材とし、この基材に光半導体セラミックスをバインダーを用いてスクリーン印刷したもの。

(3) 天然の絹繊維を用いて作製した絹不織布を基材とし、この基材にキトサンをコーティングしたもの。キトサンは糊状のものを使用し、基材に塗布して被着させた。

(4) 天然の絹繊維を用いて作製した絹不織布で他の処理も施していないもの。

(5) アクリル不織布で他の処理を施していないもの。

【0017】抗菌性試験は次のようにして行った。まず、各サンプル（布状）を紫外線で殺菌した後、台の上にたいらにひろげ、サンプル上に菌を塗布した。なお、菌が減少する様子を、塗布直後（塗布後約1分後）、10分後、30分後、1時間後、3時間後、6時間後、24時間後の7回にわけて時間経過とともに観察するため、布の上に面積 15cm^2 の円を7つ描き、各々の円内に 0.2ml ずつ菌を塗布し、スワブでまんべんなく広げた。スワブは乾燥殺菌したものをを用いた。菌液として 7.8×10^{10} MRSA1菌液、 7.3×10^7 MRSA2菌液、 3.8×10^9 緑膿菌液を使用した。

【0018】菌採取にあたっては、各経過時ごと各サンプル表面の所定の円内をスワブでいねいに5回ふきとり、滅菌ブイオン 3ml を分注した試験管に採取した。菌数を正確に調べるため、この採取した菌を10万倍まで希釈した。希釈方法は、上記の試験管から 0.5ml

取って滅菌ブイオンを 4.5ml 分注した試験管に加え（10倍に希釈）、さらにこの試験管から 0.5ml 取り、滅菌ブイオンを 4.5ml 分注した次の試験管に加える（100倍に希釈）といった操作を繰り返すことによって行った。

【0019】菌数の測定は上記のようにして希釈した菌液を試験管からシャーレに 1ml ずつとり、シャーレに普通寒天培地を加えて均一に攪拌し、 35°C ふ卵器で48時間培養した後に菌数を数えることによって行った。以下の表にMRSA1、MRSA2、緑膿菌の各々について菌数を測定した結果を示す。なお、菌数の測定は10万倍に希釈した菌を10枚のシャーレに取ったうち菌数の数えやすいもの4枚を選んで測定し、その平均値をとったものである。

【0020】MRSA1 原液 7.8×10^{10}

【表2】

	塗布直後	10分後	30分後	1時間後	3時間後	6時間後	24時間後
(1)	6.0×10^3	1.6×10^3	4.4×10^2	1.8×10^2	1.4×10^2	8.0×10	2.0×10
(2)	4.5×10^3	1.7×10^3	9.4×10^2	8.6×10^2	7.6×10^2	6.9×10^2	7.0×10
(3)	1.8×10^4	9.8×10^3	8.8×10^3	8.4×10^3	8.6×10^3	5.2×10^3	4.9×10^3
(4)	1.0×10^5	5.8×10^4	3.4×10^4	3.0×10^4	2.0×10^4	1.7×10^4	2.4×10^4
(5)	2.5×10^5	2.1×10^5	1.8×10^5	1.6×10^5	1.4×10^5	1.9×10^5	8.0×10^5

【0021】MRSA2 原液 7.3×10^7

【表3】

	塗布直後	10分後	30分後	1時間後	3時間後	6時間後	24時間後
(1)	2.0×10^5	7.6×10^4	2.2×10^4	9.8×10^3	2.9×10^3	1.6×10^3	3.5×10^2
(2)	2.9×10^5	2.1×10^5	1.7×10^5	1.5×10^5	1.4×10^5	2.6×10^5	3.8×10^5
(3)	2.7×10^5	2.6×10^5	1.9×10^5	1.4×10^5	6.6×10^3	4.0×10^3	2.0×10^2
(4)	1.2×10^6	1.2×10^5	5.7×10^5	2.1×10^5	2.0×10^5	1.6×10^5	9.3×10^4
(5)	7.8×10^5	5.3×10^5	5.7×10^4	7.1×10^4	4.8×10^4	4.4×10^4	3.9×10^4

【0022】緑膿菌 原液 3.8×10^9

【表4】

	塗布直後	10分後	30分後	1時間後	3時間後	6時間後	24時間後
(1)	4.2×10^4	1.2×10^4	2.9×10^3	5.0×10^2	3.0×10^2	2.0×10^2	2.0×10^2
(2)	1.3×10^5	1.0×10^5	6.1×10^3	3.0×10^3	2.9×10^3	8.4×10^2	0
(3)	1.7×10^6	7.0×10^5	4.9×10^5	2.9×10^5	1.2×10^5	1.1×10^5	2.4×10^3
(4)	1.4×10^6	1.2×10^6	6.0×10^5	3.1×10^5	1.8×10^5	5.9×10^4	5.8×10^2
(5)	5.5×10^5	4.2×10^5	1.5×10^5	1.4×10^5	8.0×10^4	6.0×10^4	7.0×10^3

【0023】図1～5は上記サンプル(1)～(5)について菌数の経時変化をグラフで表したものである。キトサンと絹不織布の複合素材の実施例はサンプル(3)であり、サンプル(1)、(2)、(4)、(5)は比較例である。サンプル(1)をそのコントロールであるサンプル(5)と比較すると、サンプル(5)では菌数はゆるやかに減少するのに対し、サンプル(1)では短時間に菌数が大きく減少するという特徴がみられる。

【0024】サンプル(2)、(3)、(4)はいずれも基材に絹素材を使用したものである。これらサンプルの菌数の変化の様子を見ると、MRSA1についてサンプル(4)では菌減少がゆるやかであるのに対して、サンプル(2)、(3)では塗布直後における菌減少の作用が明らかであり、最終の菌生存数が少なくなる。サンプル(3)の最終の菌生存数はサンプル(4)の1/100以下である。また、MRSA2についてはサンプル(4)の菌減少がゆるやかであるのに対して、サンプル(3)では1時間経過後の菌減少率が高く殺菌効果が大いことが認められる。また、緑膿菌についてはいずれのサンプルの場合もかなり菌数が減少したが、サンプル(2)、(3)の菌減少率が大きくなる。サンプル(2)、(3)ではとくに6時間経過後の菌減少が顕著であるという特徴がある。なお、キトサンの殺菌作用については従来、比較的ゆるやかであるとされていたのに対して、塗布直後においてもかなりの殺菌性があることが確かめられ、速効性があることが認められた。

【0025】上記抗菌性試験の結果は基材に光半導体セラミックを被着したサンプル(1)、(2)がMRSA菌、緑膿菌に対して有効な抗菌特性を有すること、及び絹素材にキトサンをコーティングしたサンプル(3)が相当程度の抗菌特性を有することを示す。とくに、絹素材にキトサンをコーティングしたサンプルは菌減少率が大きく、このことから相当の殺菌特性を有するものといえる。なお、サンプル(3)のコントロールである絹素材の

みのサンプル(4)は他のサンプルと比較して菌減少率が小さく抗菌特性は低い。このことは、キトサンと絹不織布の複合作用によって顕著な抗菌特性が得られたものと考えられる。

【0026】なお、上記抗菌特性試験では供試菌としてMRSA菌及び緑膿菌をとりあげたが、とくにMRSA菌は感染症が重大な問題となっている菌であり病院内での消毒といった予防対策が問題とされている。上記の試験結果はこのような菌感染の予防に対して、病院内で使用する衣服、手袋、シーツ、カーテン等にキトサンと絹素材との複合材料を利用することでこれらの菌に対して有効な予防をなしうることを示すものである。絹素材は吸湿性等の点で衣料材料として有用な素材であり、またキトサンも生体にきわめてなじみのよい材料であるから、衣料品等として好適に利用することができる。

【0027】

【発明の効果】本発明に係るキトサンとタンパク質材料の複合素材は、上述したように、好適な抗菌特性を奏するから、包袋等の医療材料あるいは病院内で使用する衣服等として好適に利用でき、衛生的な環境を得ることが可能になる。とくに、本発明に係る複合材料は感染予防が困難とされるMRSA菌や緑膿菌が問題となる床ずれ等に対しても好適な抗菌作用を有するという特徴がある。また、医療用の他に食品の包装材料としても利用でき、食品の保存性を高めることが可能になる。また、アパタイト等の吸着材料とともに使用することによって、さらに殺菌機能を高めることができ、より有効に利用することが可能になる等の著効を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】サンプル(1)についての抗菌性試験結果を示すグラフである。

【図2】サンプル(2)についての抗菌性試験結果を示すグラフである。

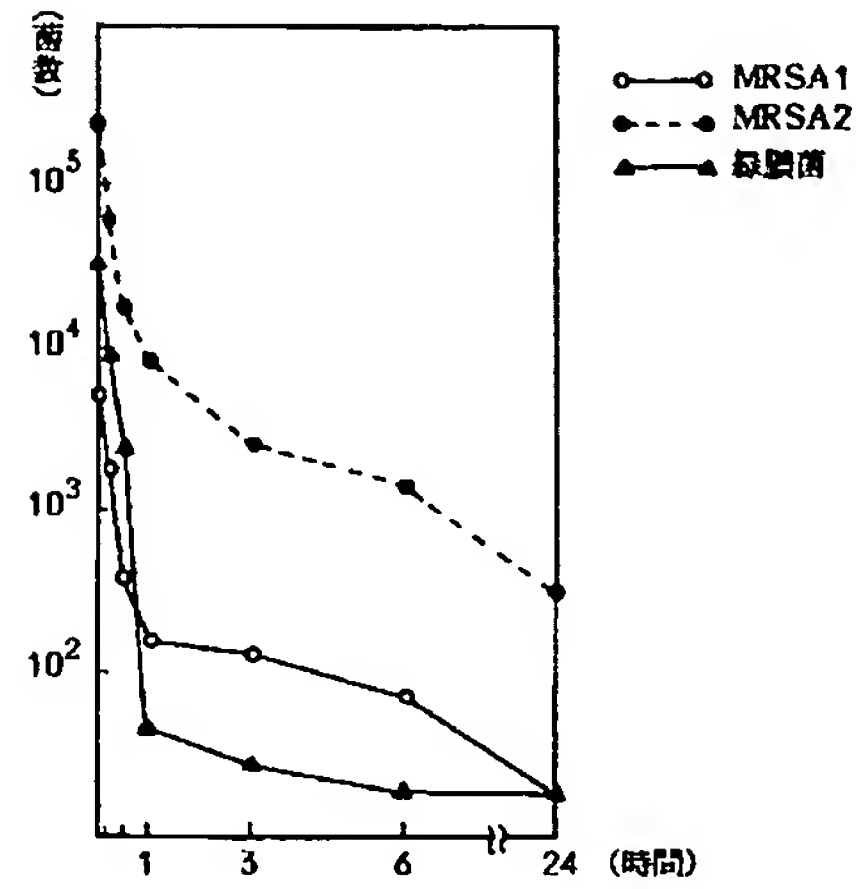
【図3】サンプル(3)についての抗菌性試験結果を示す

グラフである。

【図4】 サンプル(4) についての抗菌性試験結果を示す
グラフである。

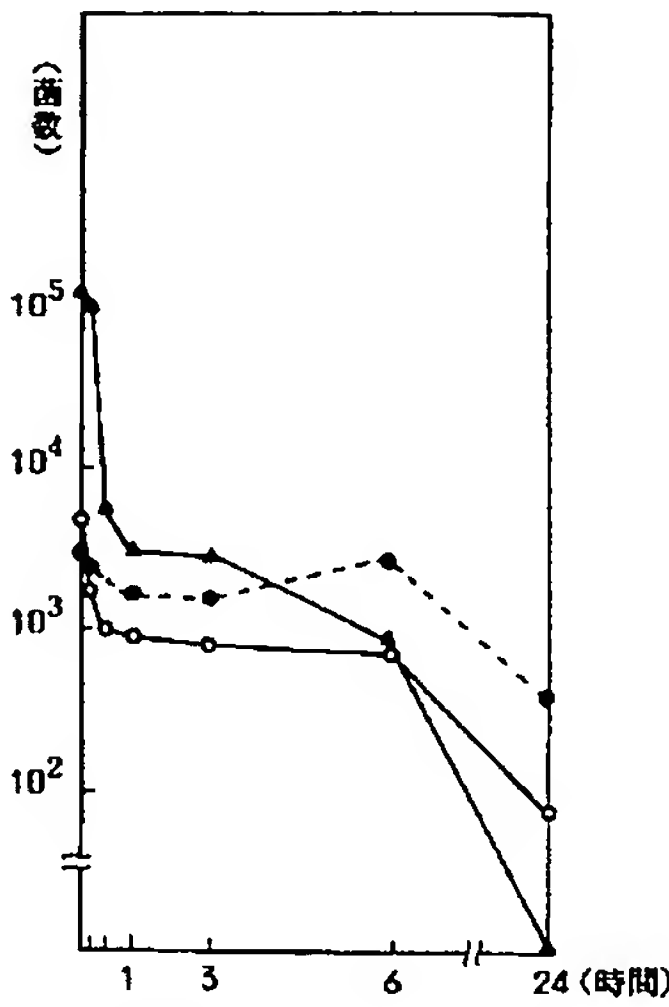
【図5】 サンプル(5) についての抗菌性試験結果を示す
グラフである。

【図1】



【図4】

【図2】



【図5】

【図3】

